

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juli 2008 (10.07.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/080752 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 3/03 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/063406

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2007 (06.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06127261.3 28. Dezember 2006 (28.12.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OETTER, Günter [DE/DE]; Hans-von-Marees-Strasse 21, 67227 Frankenthal (DE). KRESS, Rita [DE/DE]; Gartenstrasse 5, 67063 Ludwigshafen (DE). LÖSCH, Dennis [DE/DE]; August-Croissant-Str. 23, 67122 Altrip (DE). KHVOROST,

Alexander [RU/DE]; Carl Benz Str. 10/3, 69514 Laudendbach (DE). WAHSNER, Gerhard Eugen [DE/DE]; Rollesstrasse 15, 67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Patentanwälte, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AQUEOUS FORMULATIONS COMPRISING ACID GROUPS AND/OR SALTS OF ACID GROUP-CARRYING POLYAROMATIC COMPOUNDS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, FURTHER FORMULATIONS, PRODUCED BY USING THE AQUEOUS FORMULATIONS AND USE OF THE FURTHER FORMULATIONS IN FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE FORMULIERUNGEN ENTHALTEND SÄUREGRUPPEN UND/ODER SALZE VON SÄUREGRUPPEN TRAGENDE POLYAROMATISCHE VERBINDUNGEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG, WEITERE FORMULIERUNGEN HERGESTELLT UNTER VERWENDUNG DER WÄSSRIGEN FORMULIERUNGEN UND VERWENDUNG DER WEITEREN FORMULIERUNGEN IN BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of aqueous formulations (A), comprising at least one acid group and/or salts of acid group-carrying polyaromatic compounds and aqueous formulations (A), produced according to the inventive method. The invention further relates to a method for the production of dried formulations (B) by removing the water from the aqueous formulations (A) and to the dried formulations (B). Furthermore, the invention relates to a formulation (C) comprising the inventive dried formulation (B) and water, or an aqueous formulation (A) and a water-containing formulation (D) comprising the inventive aqueous formulation (A) or the inventive formulation (C) and additionally at least 2 wt.% of an organic solvent. The invention further relates to dry formulations (E), obtained from the inventive aqueous formulations (D) by removing water. And it relates to the use of the inventive aqueous formulations (D) and the dry formulations (E) obtained thereof for the production of a polymer electrolyte membrane and the polymer electrolyte membrane and a membrane electrode unit (MEA) and a fuel cell, comprising the inventive polymer electrolyte membrane.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von wässrigen Formulierungen (A) enthaltend mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung sowie wässrige Formulierungen (A), die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sind. Sowie ein Verfahren zur Herstellung getrockneter Formulierungen (B) durch Entfernung des Wassers aus den wässrigen Formulierungen (A) sowie die getrockneten Formulierungen (B) selbst. Weiterhin eine Formulierung (C) enthaltend die erfindungsgemäße getrocknete Formulierung (B) sowie Wasser oder eine wässrige Formulierung (A) und eine wasserhaltige Formulierung (D) enthaltend die erfindungsgemäße wässrige Formulierung (A) oder die erfindungsgemäße Formulierung (C) und zusätzlich mindestens 2 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels. Des Weiteren trockene Formulierungen (E), die durch Entfernung von Wasser aus den erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen (D) erhalten werden. Sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen (D) sowie der aus diesen gewonnenen trockenen Formulierungen (E) zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran sowie die Polymerelektrolytmembran selbst und eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) sowie eine Brennstoffzelle, die die erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran enthalten.

WO 2008/080752 A1



TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Wässrige Formulierungen enthaltend Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, weitere Formulierungen hergestellt unter Verwendung der wässrigen Formulierungen und Verwendung der weiteren Formulierungen in Brennstoffzellen

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Formulierungen (A) enthaltend mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende, insbesondere sulfonierte, polyaromatische Verbindung sowie wässrige Formulierungen (A), die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sind. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung getrockneter Formulierungen (B) durch Entfernung des Wassers aus den wässrigen Formulierungen (A) sowie die getrockneten Formulierungen (B) selbst. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Formulierung (C) enthaltend die erfindungsgemäße getrocknete Formulierung (B) sowie Wasser oder eine wässrige Formulierung (A) und eine wasserhaltige Formulierung (D) enthaltend die erfindungsgemäße wässrige Formulierung (A) oder die erfindungsgemäße Formulierung (C) und zusätzlich mindestens 2 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung trockene Formulierungen (E), die durch Entfernung von Wasser aus den erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen (D) erhalten werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen (D) sowie der aus diesen gewonnenen trockenen Formulierungen (E) zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran sowie die Polymerelektrolytmembran selbst und eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) sowie eine Brennstoffzelle, die die erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran enthalten.

Funktionalisierte, insbesondere sulfonierte, polyaromatische Verbindungen und deren Verwendung sind im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise werden in der Brennstoffzellentechnik funktionalisierte polyaromatische Verbindungen als oder in Polymerelektrolytmembranen verwendet. Des Weiteren können sulfonierte polyaromatische Verbindungen in elektrolytischen Zellen, zum Beispiel Chloralkalizellen, eingesetzt werden, sowie in oder als Katalysatoren für zahlreiche chemische Reaktionen und in Verfahren wie der inversen Osmose oder der Ultrafiltration.

35

Polymerelektrolytmembranen, die aus den Säuregruppen tragenden, insbesondere sulfonierten, polyaromatischen Verbindungen hergestellt werden, werden im Allgemeinen durch Lösen der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen in

40

einem organischen Lösungsmittel wie DMAc (N,N-Dimethylacetamid), DMF (Dimethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid) oder NMP (N-Methylpyrrolidon) und anschließende Fällung oder Entfernung des Lösungsmittels hergestellt.

- 5 Nachteilig ist, dass die genannten Lösungsmittel teuer sind und hohe Siedepunkte aufweisen, so dass deren Entfernung schwierig ist. Aus Gründen der Kostensenkung, des Umweltschutzes sowie aus arbeitshygienischen Gründen wäre es daher wünschenswert, die Verarbeitung der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen in wässrigen Lösungen zu ermöglichen. Ein weiterer Grund dafür ist, dass gerade im Bereich der Herstellung von Edelmetall-Katalysatormaterialien der Einsatz von heteroatomhaltigen, insbesondere chlor-, schwefel- und stickstoffhaltigen Lösungsmitteln vermieden bzw. minimiert werden sollte, da diese als Katalysatorgifte wirken können. Daher sind zum Beispiel zur Herstellung von Gasdiffusions-Elektroden für Brennstoffzellen oder Elektrolyseeinheiten oder zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für Brennstoffzellen wässrige Formulierungen Säuregruppen tragender polyaromatischer Verbindungen von Interesse.

20 Problematisch bei der Herstellung von wässrigen Formulierungen Säuregruppen tragender polyaromatischer Verbindungen ist deren Löslichkeit, insbesondere wenn Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen eingesetzt werden, die eine niedrige oder mittlere Zahl von Säuregruppen aufweisen, da solche Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen besonders schwer in Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln löslich sind.

- 25 WO 2005/068542 betrifft Polymerlösungen enthaltend ein sulfoniertes Polyaryletherketon oder Polyarylethersulfon, das nicht direkt bei einer Temperatur bis zu 100°C wasserlöslich ist. Das Lösungsmittel in diesen Lösungen ist mindestens zu 90% Wasser. Die Polymerlösungen können zur Herstellung von Elektrokatalysatortinten und Elektrokatalysatorschichten zur Verwendung in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Gemäß
30 WO 2005/068542 erfolgt die Herstellung der Polymerlösungen durch Lösen des sulfonierten Polymers in einem ersten Lösungsmittel mit niedrigerem Siedepunkt als Wasser, Zugabe von Wasser, anschließende Entfernung des ersten Lösungsmittels, wobei das Polymer überraschenderweise nicht ausfällt, sondern kinetisch stabile wässrige Lösungen bildet. Gemäß der Beschreibung in WO 2005/068542 weisen die Lösungen
35 Feststoffgehalte von > 1 bis < 10 Gew.-% auf.

40 In WO 98/55534 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen, wasserhaltigen und nicht wässrigen Lösungen von mit Säuregruppen funktionalisierten Polymeren offenbart, wobei die zur Herstellung der Lösung nötige Wärme durch Mikrowellenstrahlung zugeführt wird. Die Lösungen dienen als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Gasdiffusionselektroden, Brennstoffzellen und Polymerelektrolyt stabilisierten Platin-

Nanopartikeln. Bei den mit Säuregruppen funktionalisierten Polymeren handelt es sich zum Beispiel um sulfonierte Polyetherketone (PEK), Polyetheretherketone (PEEK) und Polyetheretherketonketone (PEEKK). Gemäß Vergleichsbeispiel 3 in WO 98/55534 wird versucht, sulfoniertes PEEKK ohne Mikrowellenbestrahlung in Wasser bei 165°C und einem inneren Druck von 3,5 bar zu lösen. Dabei wird ein bräunliches Gel erhalten. Die überstehende Lösung enthält ca. 5 Gew.-% des sPEEKK.

Da eine Bestrahlung mit Mikrowellen aufwändig ist und ein entsprechendes Gerät zur Bestrahlung nicht überall bereitsteht, ist es wünschenswert, wässrige und wasserhaltige Formulierungen enthaltend Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen bereitzustellen, ohne dass eine Mikrowellenbestrahlung erforderlich ist. Dabei ist es wünschenswert, dass die wässrigen und wasserhaltigen Formulierungen einen möglichst hohen Feststoffgehalt (Gehalt an Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen) aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Formulierung enthaltend mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung umfassend den Schritt (i):

(i) Behandlung einer Mischung enthaltend mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung und Wasser bei einer Temperatur von $> 170^{\circ}\text{C}$, bevorzugt 171 bis 350°C , besonders bevorzugt 180 bis 250°C , in einem geschlossenen Reaktor, wobei eine wässrige Formulierung A erhalten wird.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können wässrige Formulierungen A von Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen erhalten werden, die hohe Feststoffgehalte aufweisen. Bei den wässrigen Formulierungen A handelt es sich im Allgemeinen um Lösungen oder Dispersionen mindestens einer Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung.

Unter dem Ausdruck „Wasser“ ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung Wasser, bevorzugt Leitungswasser, mit den für Leitungswasser üblichen Mengen an Verunreinigungen zu verstehen. Es ist ebenfalls möglich, zum Beispiel teilweise oder voll entsalztes Wasser einzusetzen. Der Zusatz weiterer Komponenten wie Salze und Emulgatoren kann erfolgen, erfolgt jedoch in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht.

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind unter „Säuregruppen“ bevorzugt Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Carboxyl- und/oder Borsäuregruppen zu verstehen, wobei

Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Unter „Salzen von Säuregruppen“ sind bevorzugt die Salze der vorstehend genannten Säuregruppen zu verstehen. Geeignete Salze sind die Salze von ein- und mehrwertigen Kationen. Beispiele für geeignete mehrwertige Kationen sind Al^{3+} , Mg^{2+} und Ca^{2+} . Besonders bevorzugt sind Salze mit einwertigen Kationen, wobei die einwertigen Kationen besonders bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ und Mischungen davon.

Der Anteil der Säuregruppen und/oder Salzen von Säuregruppen in den polyaromatischen Verbindungen beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 2 mmol Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen pro g polyaromatische Verbindung (Ionenaustauschkapazität, IEC, rückgerechnet über Elementaranalyse), bevorzugt 1 bis 1,8 mmol Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen pro g polyaromatische Verbindung. Der IEC gibt an, wie viel mmol Säuregruppen (und/oder Salze davon) pro Gramm Polymer zur Verfügung stehen.

Bei den in der erfindungsgemäß hergestellten Formulierung A enthaltenen Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen sowie bei den zur Herstellung der Formulierung A eingesetzten Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen kann es sich entweder um polyaromatische Verbindungen handeln, die ausschließlich Säuregruppen tragen, oder um polyaromatische Verbindungen, die ausschließlich Salze von Säuregruppen tragen. Polyaromatische Verbindungen, die sowohl Säuregruppen als auch Salze von Säuregruppen tragen, sind ebenfalls von dem Ausdruck „Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung“ umfasst. Dabei beträgt das Verhältnis der Säuregruppen zu den Salzen von Säuregruppen in den polyaromatischen Verbindungen im Allgemeinen 100 zu 1 bis 1 zu 100, bevorzugt 50 zu 1 bis 1 zu 50.

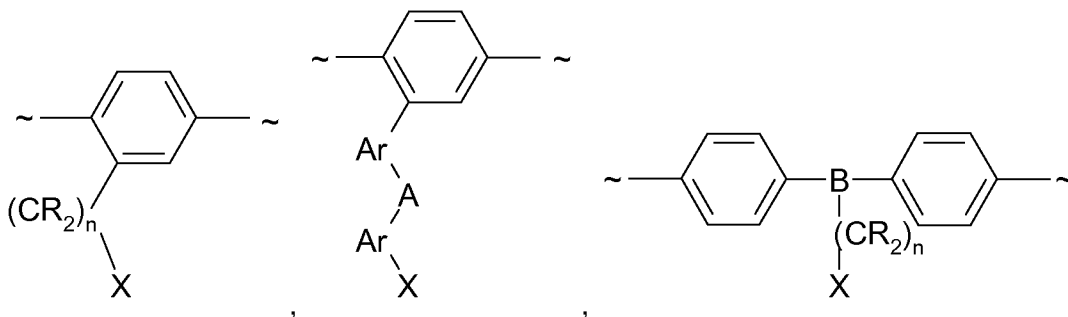
In dem erfindungsgemäßen Verfahren können des Weiteren Mischungen von ausschließlich Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen und/oder ausschließlich Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen und/oder sowohl Säuregruppen als auch Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen eingesetzt werden.

Unter „polyaromatische Verbindung“ ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung ein Polymer zu verstehen, das mehrere Arylengruppen innerhalb der Polymerkette, bevorzugt mehrere Phenylengruppen, aufweist. Geeignete „polyaromatische Verbindungen“ sind z. B. in US 2002/0091225, WO 2005/049696, WO 2005/050671, JP2004-345997, US 2004/0149965, EP-A-1 479 714 und EP-A 1 465 277 offenbart.

Bevorzugt ist unter „polyaromatische Verbindung“ eine Verbindung zu verstehen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethern, Polyketonen, Polyaryletherketonen, Polythioetherketonen, Polyarylsulfonen, Polyethersulfonen, Polythioethersulfonen, Polyphenylensulfiden, Polysulfonen. Besonders bevorzugt ist die „polyaromatische Verbindung“ ausgewählt aus Polyaryletherketonen, Polyarylsulfonen, Polyethersulfonen, Polyphenylensulfiden und Polysulfonen. Ganz besonders bevorzugt sind Polyaryletherketone. In dem erfindungsgemäßen Verfahren können eine oder mehrere verschiedene polyaromatische Verbindungen eingesetzt werden. Dabei können sich die polyaromatischen Verbindungen in ihrer Grundstruktur, ihrem Molekulargewicht und/oder ihrem Anteil an Salzen von Säuregruppen oder anderen Parametern unterscheiden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die in den Formulierungen A vorliegenden und die in Schritt (i) eingesetzten Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen ausgewählt aus Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Carboxyl-, Borsäuregruppen und/oder deren Salze tragenden Polyaryletherketonen, Polyarylsulfonen, Polyethersulfonen, Polyphenylsulfiden und Polysulfonen.

Die polyaromatischen Verbindungen können die Säuregruppen an ihren aromatischen Kernen tragen oder an Seitenketten. Bei den Seitenketten handelt es sich dabei zum Beispiel um Aryl-, Alkyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Alkenylaryl-, Arylalkenyl- oder Alkenylgruppen, die mit den Säuregruppen und/oder Salzen von Säuregruppen substituiert sind. Die Seitenketten können mit jedem Atom der Polymerhauptkette verknüpft sein. Bevorzugt sind sie mit den aromatischen Kernen der polyaromatischen Verbindungen verknüpft. Geeignete Beispiele sind:



30

; worin

X= Säuregruppe und/oder Salz der Säuregruppe

A= CR₂, NR, S, O

B= CR, N

35

R= substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl oder substituiertes oder un
substituiertes Aryl
n= 0 bis 10

bedeuten.

5

Die Beispiele dienen ausschließlich der Veranschaulichung. Es ist dem Fachmann bekannt, dass zahlreiche weitere Verknüpfungen der Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen mit den polyaromatischen Verbindungen möglich sind, die von der Offenbarung der vorliegenden Anmeldung umfasst sind.

10

Die Herstellung der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Geeignete Verfahren sind z.B. in US 2002/0091225, WO 2005/049696, WO 2005/050671, JP 2004-345997 A, US 2004/0149965, EP-A 1 479 714 und EP-A 1 465 277 offenbart. Die teilweise oder
15 vollständige Überführung der in den polyaromatischen Verbindungen vorliegenden Säuregruppen in die entsprechenden Salze erfolgt gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren, z.B. durch Behandlung der Säuregruppen enthaltenden polyaromatischen Verbindungen mit geeigneten, bevorzugt wässrigen, Lösungen der gewünschten Salze. Dabei sind beliebige wässrige Lösungen der gewünschten Salze geeignet. Bei-
20 spiele für geeignete Lösungen sind die Hydroxid-Lösungen, die Carbonat-Lösungen und die Halogenid-Lösungen der gewünschten Salze. Bevorzugte Kationen der Salze sind bereits vorstehend genannt.

25

Besonders bevorzugt sind die Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen sulfonierte Polyaryletherketone.

30

Als sulfonierte Polyaryletherketone sind alle bekannten sulfonierten Polyaryletherketone geeignet. Diese werden im Allgemeinen durch Sulfonierung der entsprechenden Polyaryletherketone erhalten. Geeignete Sulfonierungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und unter anderem in EP-A 0 008 895, WO 03/03198, DE-A 3402471, DE-A 3321860, EP-A 0 574 791, EP-A 815 159 und WO 2004/076530 offenbart. Die Poly-aryletherketone sind kommerziell erhältlich oder können nach dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Die teilweise oder vollständige Überführung der Säuregruppen in die entsprechenden Salze erfolgt - wie vorstehend erwähnt - nach
35 dem Fachmann bekannten Verfahren.

40

Bevorzugt sind die sulfonierten Polyaryletherketone ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus sulfonierten Polyetherketonen (sPEK), sulfonierten Polyetheretherketonen (sPEEK), sulfonierten Polyetherketonketonen (sPEKK) und sulfonierten Polyetheretherketonketonen (sPEEKK).

Unter „sulfoniert“ sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung sowohl freie Sulfonsäuregruppen tragende Polyaryletherketone als auch Salze der Sulfonsäuregruppen tragenden Polyaryletherketone sowie sowohl Salze als auch freie Sulfonsäuregruppen tragende Polyaryletherketone zu verstehen.

Der Sulfonierungsgrad der erfindungsgemäß eingesetzten sulfonierten Polyaryletherketone beträgt im Allgemeinen von 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 80 %, besonders bevorzugt 30 bis 60 %, ganz besonders bevorzugt 35 bis 55 %. Geeignete Verfahren zur Herstellung von sulfonierten Polyaryletherketonen mit den genannten Sulfonierungsgraden sind in den vorstehend genannten Dokumenten erwähnt. Der Sulfonierungsgrad gibt dabei die Anzahl der Säurefunktionen (und/oder der entsprechenden Salze) pro Wiederholungseinheit des Polymeren in % (mol-%) an.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Formulierungen hergestellt, die 1 bis 5 Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen, bevorzugt 1 oder 2 Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen, besonders bevorzugt 1 Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung enthalten.

Neben der mindestens einen Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung können die Formulierungen gemäß der vorliegenden Anmeldung weitere polymere Verbindungen, insbesondere Säuregruppen tragende polymere Verbindungen, die nicht aromatisch sind, z. B. sulfonierte Fluorpolymere wie Nafion®, Aciplex®, Flemion® und/oder Hyflon Ion®, enthalten. Dabei ist es z. B. möglich, dass die Formulierungen A durch gemeinsames Lösen der mindestens einen Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung mit der weiteren polymeren Verbindung in Schritt i) hergestellt werden.

Schritt i) Inkontaktbringen der mindestens einen Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung mit Wasser

Zur Herstellung von wässrigen Formulierungen A enthaltend mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung wird, die mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Wasser in Kontakt gebracht.

Schritt i) wird bei einer Temperatur von > 170 °C, bevorzugt 171 bis 350 °C, besonders bevorzugt 180 bis 250 °C durchgeführt. Werden höhere als die genannten Temperaturen angewendet, erfolgt eine Zersetzung der Säuregruppen und/oder Salze von Säure-

regruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen. Bei niedrigeren als den genannten Temperaturen gehen die Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen nicht oder lediglich geringfügig in Lösung. Die genaue Zersetzungstemperatur ist dabei von der eingesetzten Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung abhängig.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Temperatur bei der Behandlung in Schritt i) konstant gehalten. Dabei ist unter „konstant“ eine Temperaturabweichung von +/- 2 °C zu verstehen. Dadurch wird eine gute Reproduzierbarkeit der erhaltenen Feststoffgehalte und der späteren Gießlösung erreicht.

Schritt i) wird in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt, der druckstabil ist. Geeignete Reaktoren sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise erfolgt die Durchführung von Schritt (i) in einem Autoklaven. Somit erfolgt Schritt (i) im Allgemeinen bei einem Druck, der mindestens dem bei den genannten Temperaturen gebildeten Eigendruck entspricht. Es ist jedoch ebenfalls möglich, den Druck während der Behandlung in Schritt (i) kontrolliert abzulassen und die Behandlung bei einem Druck durchzuführen, der kleiner als der Eigendruck ist.

Üblicherweise wird das erfindungsgemäße Verfahren – um möglichst hohe Feststoffgehalte der Formulierungen A zu erhalten – in der Weise durchgeführt, dass die in Schritt (i) eingesetzte mindestens eine Säuregruppen und/oder deren Salze enthaltende polyaromatische Verbindung mit Wasser versetzt wird und in einem geschlossenen Reaktor bei den vorstehend genannten Temperaturen behandelt wird. Dabei wird im Allgemeinen eine wässrige Formulierung A gemeinsam mit einem gelartigen Feststoff erhalten, wobei der gelartige Feststoff nicht in Lösung gegangene Säuregruppen und/oder deren Salze tragende polyaromatische Verbindungen enthält. Um die wässrige Formulierung A zu erhalten, wird der gelartige Feststoff im Allgemeinen mittels dem Fachmann bekannten Verfahren, z. B. durch Zentrifugieren, Dekantieren, Filtrieren etc. abgetrennt.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden wässrige Formulierungen A erhalten, worin die enthaltene mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung in gelöster oder dispergierter Form vorliegt. Gemäß einer Analyse mittels Gelpermeationchromatographie (Elutionsmittel: DMAc (+LiBr), Detektor: Differentialrefraktometer ERC7515A) liegt die Säuregruppen und/oder deren Salze tragende polyaromatische Verbindung unverändert vor, das heißt, dass keine Veränderung des Molekulargewichts der Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung erfolgt ist.

40

Die im Hinblick auf die Wasserlöslichkeit von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik überraschende verbesserte Wasserlöslichkeit der Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen wird durch eine durch die erfindungsgemäße Behandlung der eingesetzten Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen verursachte veränderte Teilchenmorphologie der Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindungen erzielt. Die erfindungsgemäß behandelten Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindungen weisen andere physikalische Eigenschaften (Teilchenmorphologie, Wasserlöslichkeit) auf als Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen gemäß dem Stand der Technik, die denselben Gehalt an Säuregruppen aufweisen. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführte Veränderung der Teilchenmorphologie der Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindungen tritt erst ab einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck ein. Die Veränderung der Teilchenmorphologie führt zu einer verbesserten „Wasserlöslichkeit“. Wird diese Temperatur unterschritten, kann keine verbesserte Wasserlöslichkeit der Sulfonsäuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindung erreicht werden. Dies wird z. B. in dem in WO 98/55534 offenbarten Vergleichsbeispiel 3 deutlich. Die in diesem Vergleichsbeispiel gewählte Temperatur (165°C) genügt nicht, um eine veränderte Teilchenmorphologie und damit eine verbesserte Wasserlöslichkeit der eingesetzten Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung zu erzielen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen eingesetzt. Dabei können alle Säuregruppen der jeweiligen polyaromatischen Verbindungen in ihrer Salzform vorliegen oder nur ein Teil der Säuregruppen, so dass die polyaromatischen Verbindungen sowohl Säuregruppen als auch Salze von Säuregruppen tragen. Bevorzugte Verhältnisse von Säuregruppen zu Salzen von Säuregruppen sowie bevorzugte Salze sind bereits vorstehend genannt.

Es wurde gefunden, dass bei mit Einsatz von polyaromatischen Verbindungen, die Salze von Säuregruppen tragen, zahlreiche Vorteile gegenüber dem Einsatz von ausschließlich freie Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen verbunden sind:

- a) Verringerung des in Schritt (i) im Allgemeinen entstehenden gelartigen Feststoffs (Rückstands) und somit Erhöhung der Ausbeute an gelöster bzw. dispergierter Salze von Säuregruppen tragender polyaromatischer Verbindung, wobei durch die reduzierte Gelfracht des Weiteren der Aufwand zur Reinigung des Reaktors verringert wird;

- 5
- b) das vollständigere Lösen bzw. Dispergieren erleichtert die Aufarbeitung der Polymerlösung, da im Allgemeinen nur noch filtriert werden muss und das bis dahin bevorzugte Zentrifugieren nicht erforderlich ist;
- 10
- c) die Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen können mit höheren Feststoffgehalten in Schritt (i) behandelt werden als die H-Form (= freie Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen), d. h. der Durchsatz in Schritt (i) kann erhöht werden;
- 15
- d) durch den höheren Feststoffgehalt der wässrigen Formulierung A muss beim anschließenden Trocknen (siehe Verfahrensschritt (ii), Formulierung B) weniger Wasser abgedampft werden, d. h. das Verfahren ist energieeffizienter;
- 20
- e) gemäß Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelte Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen resultieren bei gleicher Viskosität in einem höheren Feststoffgehalt in der fertigen Gießlösung (siehe Formulierung D), was das Membranherstellen deutlich effizienter gestaltet;
- 25
- f) die Verwendung von keine freien Wasserstoffatome aufweisenden Salzen von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen reduziert die Korrosivität stark. Statt eines im Allgemeinen bei der Arbeit mit freien Säuren, insbesondere Sulfonsäuren, erforderlichen Emaillereaktors kann das erfindungsgemäße Verfahren bei dem Einsatz von Salzen von Säuregruppen, insbesondere von Sulfonsäuren, tragenden polyaromatischen Verbindungen in einem Metallreaktor durchgeführt werden.

30 Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft somit den Einsatz von Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen, wobei der Reaktor ein Metallreaktor ist. Geeignete Salze von Säuregruppen tragende Verbindungen sind vorstehend genannt. Geeignete Metallreaktoren, z. B. Metallautoklaven, sind dem Fachmann bekannt. Bei dem Metall des Metallreaktors handelt es sich im Allgemeinen um hoch legierte Stähle.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Mischung eingesetzt, die zusätzlich zu der mindestens einen Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden Verbindung und Wasser 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, mindestens eines

- polar aprotischen Lösungsmittels, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Methylenchlorid, Chloroform, EtOAc und Mischungen davon, besonders bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon, enthält. Es wurde gefunden, dass
- 5 der Feststoffgehalt, d. h. der Gehalt an Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen, in der Gießlösung (siehe nachfolgend beschriebene Formulierung D) weiter erhöht werden kann, wenn geringe Mengen eines oder mehrerer polar aprotischer Lösungsmittel zu der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mischung gegeben werden. Dabei sind die Mengen an polar
- 10 aprotischem Lösungsmittel so gering, dass ihr eigenes Lösevermögen nicht ausreicht, um nicht erfindungsgemäß behandelte Säuregruppen und/oder deren Salze tragende polyaromatische Verbindungen zu lösen. Bei Zugabe von mehr als der beanspruchten Menge eines polar aprotischen Lösungsmittels erfolgt eine Verschlechterung der „Wasserlöslichkeit“.
- 15
- Durch die erfindungsgemäße Zugabe von geringen Mengen an polar aprotischem Lösungsmittel kann somit der Feststoffgehalt der endgültigen Gießlösung (Formulierung D) weiter erhöht werden. Der vorstehend bezüglich des Einsatzes von Salzen von Säuregruppen von polyaromatischen Verbindungen genannte Vorteil (e) wird auf diese
- 20 Weise ebenfalls erzielt. Es ist ebenfalls möglich durch Kombination des Einsatzes der Salze tragenden Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen mit der Zugabe des polar aprotischen Lösungsmittels besonders hohe Feststoffgehalte der Gießlösung (Formulierung D) zu erreichen.
- 25
- In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die in Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung einen Restfeuchtegehalt von ≥ 30 Gew.-%, bevorzugt von ≥ 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von ≥ 70 Gew.-% auf. Besonders bevorzugt hat die in Schritt (i) eingesetzte mindestens
- 30 eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung während ihres Herstellungsverfahrens zu keinem Zeitpunkt einen Restfeuchtegehalt von 30 Gew.-%, bevorzugt von 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 70 Gew.-% unterschritten. Durch den erfindungsgemäßen Einsatz mindestens einer Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung,
- 35 die einen vorstehend genannten Restfeuchtegehalt aufweist, kann der Feststoffgehalt der Formulierung A sowie der endgültigen Gießlösung erhöht werden. Des Weiteren wird der bei der Herstellung der Formulierung A im Allgemeinen gebildete Anteil an gelartigem Feststoff verringert. Die vorstehend bezüglich des Einsatzes von Salzen von Säuregruppen von polyaromatischen Verbindungen sowie bezüglich der Zugabe
- 40 von zusätzlichem polar aprotischen Lösungsmittel genannten Vorteile (a) bis (d) werden auf diese Weise ebenfalls erzielt. Es ist des Weiteren möglich, die vorstehend ge-

nannten Ausführungsformen beliebig zu kombinieren, um besonders hohe Feststoffgehalte zu erzielen.

5 Bei Einsatz von Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen, die einen vorstehend genannten Restfeuchtegehalt aufweisen, entfällt der Schritt der Trocknung vor dem Einsatz in Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens, wodurch das gesamte Verfahren sehr energieeffizient ist.

10 Unter mindestens einer Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung mit einem Restfeuchtegehalt von ≥ 30 Gew.-%, bevorzugt ≥ 50 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 70 Gew.-% ist eine Zusammensetzung aus der mindestens einen polyaromatischen Verbindung und Wasser zu verstehen, mit einem Feststoffgehalt von ≤ 70 Gew.-% und einem Wassergehalt von ≥ 30 Gew.-%, bevorzugt mit einem Feststoffgehalt von ≤ 50 Gew.-% und einem Wassergehalt von ≥ 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mit einem Feststoffgehalt von ≤ 30 Gew.-% und einem Wassergehalt von ≥ 70 Gew.-%, wobei die Summe aus Feststoffgehalt und Wassergehalt 100 Gew.-% ergibt. Besonders bevorzugt sind Feststoffgehalte von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% und Wassergehalte von 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, wobei die Summe aus Feststoffgehalt und Wassergehalt 100 Gew.-% ergibt.

25 Die Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen enthaltenden polyaromatischen Verbindungen mit den genannten Restfeuchtegehalten werden gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren erhalten, indem keine Trocknung der hergestellten polyaromatischen Verbindungen erfolgt. Wie vorstehend bereits erwähnt, haben die polyaromatischen Verbindungen bevorzugt zu keinem Zeitpunkt den vorstehend genannten Restfeuchtegehalt unterschritten.

30 Die insbesondere mittels der bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens (Schritt (i)) erzielten hohen Feststoffgehalte haben neben einer Verringerung der Menge des als Rückstand gebildeten gelartigen Feststoffs des Weiteren einen Einfluss auf die Viskosität der zur Herstellung der Polymermembranen eingesetzten Gießlösung. Je höher der Feststoffgehalt der in Schritt (i) erhaltenen Formulierungen A ist, desto höher ist die Viskosität der Gießlösung bei gleichem Feststoffgehalt der Gießlösung.

40 Die erhaltenen Gießlösungen ausgehend von Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindungen, die erfindungsgemäß (gemäß Schritt (i)) behandelt wurden, zeichnen sich durch eine hervorragende Stabilität aus. Im Allgemeinen sind sie bei Temperaturen $< 35^{\circ}\text{C}$ über mehrere Wochen stabil.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt (i) erhaltene wässrige Formulierung A weist einen hohen Gehalt der mindestens einen Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung auf. Dieser beträgt im
5 Allgemeinen 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, wobei die Summe aus der mindestens einen Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindung und Wasser 100 Gew.-% ergibt. Dabei liegt die mindestens eine Säuregruppen und/oder deren Salze tragende polyaromatische Verbindung in der wässrigen
10 Formulierung A gelöst bzw. dispergiert vor. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es somit möglich, höhere Feststoffgehalte zu erreichen, als es bisher mit Hilfe von Verfahren gemäß dem Stand der Technik möglich war.

Zusätzlich kann die in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt (i) erhaltene wässrige Formulierung in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% mindestens eines polar aprotischen Lösungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Methylenchlorid, Chloroform, EtOAc und Mischungen davon, bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon, enthalten wobei die Summe aus der mindestens
20 einen Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindung, Wasser und dem mindestens einen polar aprotischen Lösungsmittel 100 Gew.-% ergibt.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit wässrige Formulierungen A hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, die bevorzugt die folgenden Komponenten enthalten

30 (Aa) 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% mindestens einer Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung,

(Ab) 70 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 80 bis 85 Gew.-% Wasser, und

35 (Ac) gegebenenfalls zusätzlich 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% mindestens eines polar aprotischen Lösungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Methylenchlorid, Chloroform, EtOAc und Mischungen davon, bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon,
40

wobei die Summe aus der mindestens einen Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung, Wasser und dem gegebenenfalls vorliegenden mindestens einen polar aprotischen Lösungsmittel 100 Gew.-% ergibt.

5

Die erfindungsgemäße wässrige Formulierung A, die im Allgemeinen einen Gehalt an Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindungen von 1 bis 30 Gew.-% aufweist, weist eine deutlich geringe Viskosität auf als Formulierungen von sulfonierten Polyaryletherketonen mit derselben Menge an sulfoniertem Polyaryletherketon in organischen Lösungsmitteln wie DMSO (Dimethylsulfoxid), DMAc (N,N-Dimethylacetamid), DMF (Dimethylformamid) oder NMP (N-Methylpyrrolidon). Des Weiteren weisen die wässrigen Formulierungen A gemäß der vorliegenden Erfindung gegenüber organischen Formulierungen den Vorteil auf, dass Wasser einen niedrigeren Siedepunkt als die genannten organischen Lösemittel aufweist und zudem un-
10 toxisch ist. Weiterhin können aus den wässrigen Formulierungen A stabile Gießlösungen hergestellt werden

15

Die in Schritt i) erhaltenen wässrigen Formulierungen können nachfolgend in Schritt (ii) weiter behandelt werden.

20

Schritt ii) Entfernung des Wassers

In einem weiteren Schritt, Schritt ii), kann das Wasser aus der in Schritt i) erhaltenen Formulierung A entfernt werden. Dabei wird eine getrocknete Formulierung B erhalten.

25

Die Entfernung des Wassers aus den wässrigen Formulierungen kann mit Hilfe von jedem dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise ist eine Entfernung des Wassers durch Anlegen eines Vakuums und gegebenenfalls Erwärmen oder Sprühtrocknung möglich.

30

Das gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Formulierungen A zusätzlich vorliegende mindestens eine polar aprotische Lösungsmittel kann in Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens

35

- (a) vollständig mit der Entfernung des Wassers entfernt werden,
- (b) teilweise mit der Entfernung des Wassers entfernt werden,
- (c) gar nicht entfernt werden.

40

Das bedeutet, die in Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene getrocknete Formulierung B kann

- (a) kein polar aprotisches Lösungsmittel enthalten,
(b) solche Anteile an polar aprotischem Lösungsmittel enthalten, die geringer sind als die Anteile in der entsprechenden wässrigen Formulierung A (bezogen auf den Feststoffgehalt),
5 (c) etwa dieselben Anteile an polar aprotischem Lösungsmittel enthalten wie die entsprechende wässrige Formulierung A (bezogen auf den Feststoffgehalt).

Die Entfernung des Wassers in Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ebenfalls vollständig oder teilweise erfolgen. Im Allgemeinen erfolgt die Entfernung des Wassers in Schritt (ii) bis zu einem Feststoffgehalt der getrockneten Formulierung B von > 90 Gew.-%, bevorzugt > 99 Gew.-%.

Die in Schritt ii) erhaltene getrocknete Formulierung B, die die mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung enthält, ist – bereits bei Raumtemperatur – sehr gut in Wasser löslich. Dies ist überraschend, da die in Schritt i) eingesetzten Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen im Allgemeinen wasserunlöslich sind. Eine Änderung der Molekulargewichte der Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindungen ist gemäß der Analyse mittels Gelpermeationschromatographie nicht erfolgt. Wie bereits vorstehend erwähnt, könnte ein Grund für die gute Wasserlöslichkeit der getrockneten Formulierungen B eine durch das in Schritt i) durchgeführte Verfahren erfolgte veränderte Morphologie der Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen sein. Das bedeutet, dass sich die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt i) hergestellten wässrigen Formulierungen A enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung sowie die gemäß den Schritten i) und ii) hergestellten getrockneten Formulierungen B enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung von im Stand der Technik bekannten wässrigen bzw. getrockneten Formulierungen enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung unterscheiden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine getrocknete Formulierung B hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren umfassend die Schritte i) und ii). Geeignete Verfahrensbedingungen und bevorzugt eingesetzte Komponenten der Formulierungen sind bereits vorstehend genannt.

Die erfindungsgemäßen getrockneten Formulierungen B können auf verschiedenen Wegen weiter verarbeitet werden.

Zum einen ist es möglich, mit Hilfe der erfindungsgemäßen getrockneten Formulierungen B wässrige Formulierungen C herzustellen, die einen noch höheren Feststoffanteil an Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindungen aufweisen als die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt i) erhaltenen wässrigen Formulierungen A. Dies erfolgt durch Zugabe von Wasser oder der wässrigen Formulierung A zu der erfindungsgemäßen getrockneten Formulierung B. Durch Lösen der erfindungsgemäßen getrockneten Formulierung B in Wasser oder in der wässrigen Formulierung A sind wässrige Formulierungen erhältlich, die einen Gehalt des mindestens einen Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindung von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus der der Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindung, Wasser und ggf. vorliegendem polar aprotischen Lösungsmittel, aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Formulierung C enthaltend

- a) eine erfindungsgemäße getrocknete Formulierung B, und
- b) Wasser oder eine erfindungsgemäße wässrige Formulierung A.

20

Bevorzugt enthält die vorstehend genannte erfindungsgemäße Formulierung C 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 35 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% der mindestens einen Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindung, bezogen auf die Summe aus der mindestens einen Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindung, Wasser und ggf. vorhandenem polar aprotischen Lösungsmittel.

Die mindestens eine Säuregruppen und/oder deren Salze tragende polyaromatische Verbindung kann aus der getrockneten Formulierung B stammen oder aus der getrockneten Formulierung B und der wässrigen Formulierung A.

Besonders bevorzugt ist somit eine Formulierung C enthaltend

- (Ca) 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% mindestens einer Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung,
- (Cb) 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 65 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 65 bis 75 Gew.-% Wasser, und

40

(Cc) gegebenenfalls zusätzlich 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% mindestens eines polar aprotischen Lösungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Methylenchlorid, Chloroform, EtOAc und Mischungen davon, bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon,

wobei die Summe aus der getrockneten Formulierung B, Wasser und dem gegebenenfalls vorliegenden mindestens einen polar aprotischen Lösungsmittel 100 Gew.-% ergibt.

Neben wässrigen Formulierungen (Formulierungen A und C), die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung und Wasser sowie ggf. geringe Mengen eines polar aprotischen Lösungsmittels enthalten, sind wasserhaltige Formulierungen D von Interesse, die zusätzlich zu dem ggf. bereits vorliegenden polar aprotischen Lösungsmittel mindestens ein weiteres polar aprotisches Lösungsmittel oder einen Alkohol enthalten. Geeignete polar aprotische Lösungsmittel sind zum Beispiel NMP (N-Methylpyrrolidon), DMAc (N,N-Dimethylacetamid), DMF (Dimethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid), Tetrahydrofuran, Acetonitril, Methylenchlorid, Chloroform, EtOAc sowie Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Dialkohole wie Ethylenglycol, Trialkohole wie Glycerin oder deren Mischungen. Das weitere polar aprotische Lösungsmittel und das ggf. in der wässrigen Formulierung A vorliegende polar aprotische Lösungsmittel können gleich oder verschieden sein. Das Verhältnis von Wasser zu dem polar aprotischen Lösungsmittel und/oder dem Alkohol beträgt in den wasserhaltigen Formulierungen D dabei im Allgemeinen 50 : 1 bis 1 : 5, bevorzugt 6 : 1 bis 3 : 1.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher wasserhaltige Formulierungen D enthaltend

(Da) eine wässrige Formulierung A wie sie mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Schritt (i) erhalten wird, oder eine Formulierung C, wie sie durch Zugabe von Wasser oder der erfindungsgemäßen Formulierung A zu der getrockneten Formulierung B erhalten wird, und zusätzlich zu gegebenenfalls bereits in der wässrigen Formulierung A oder der Formulierung C vorhandenem polar aprotischem Lösungsmittel

40

(Db) mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, mindestens eines weiteren polar aprotischen Lösungsmittels und/oder mindestens eines Alkohols, wobei die Gesamtmenge der Formulierung 100 Gew.-% ergibt.

Geeignete polar aprotische Lösungsmittel und Alkohole sind bereits vorstehend genannt. Der Anteil des polar aprotischen Lösungsmittels und/oder des Alkohols an der wasserhaltigen Formulierung beträgt im Allgemeinen mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der wasserhaltigen Formulierung.

Die erfindungsgemäße wasserhaltige Formulierung D wird durch Zugabe von mindestens 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, mindestens eines weiteren polar aprotischen Lösungsmittels und/oder mindestens eines Alkohols zu der erfindungsgemäßen wässrigen Formulierung A, wie sie in Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhalten wird, oder zu der erfindungsgemäßen Formulierung C, enthaltend die erfindungsgemäße getrocknete Formulierung B und Wasser oder die erfindungsgemäße wässrige Formulierung A, erhalten. Geeignete polar aprotische Lösungsmittel, geeignete Alkohole und geeignete Mengen der Lösungsmittel sind bereits vorstehend genannt.

Die erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen D können nicht durch Lösen von Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindungen in einem Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel hergestellt werden, aufgrund der Wasserunlöslichkeit der Säuregruppen und/oder deren Salze tragenden polyaromatischen Verbindungen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bei Trocknen einer erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierung D mit einem Gehalt an polar aprotischen Lösungsmitteln und/oder Alkoholen von ≥ 2 Gew.-% ein wasserunlöslicher Rückstand erhalten wird. Der Vorteil eines solchen wasserunlöslichen Rückstandes ist, dass auf Basis der erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen D wasserunlösliche Membranen enthaltend Säuregruppen und/oder deren Salze tragende polyaromatische Verbindungen hergestellt werden können. Solche Membranen sind zum Beispiel für Anwendungen in Brennstoff- und Elektrolysezellen geeignet.

Die wasserhaltigen Formulierungen D stellen somit hervorragende Gießlösungen zur Herstellung wasserunlöslicher Membranen dar.

Bei einer Membranherstellung ausgehend von den erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen D kann eine schnellere Trocknung bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, da der Siedepunkt von Wasser bedeutend niedriger liegt als der Siedepunkt der organischen Lösungsmittel, die bei der Membranherstellung ausgehend von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen eine geringe Viskosität auf, was eine Filtration bei der Membranherstellung erleichtert. Des Weiteren können mit den erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierungen D höhere Feststoffgehalte erzielt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer trockenen Formulierung E enthaltend mindestens eine Säuregruppen und/oder deren Salze tragende polyaromatische Verbindung durch Trocknen der erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierung D.

Geeignete Trocknungsverfahren sind dem Fachmann bekannt, zum Beispiel kann eine Trocknung bei erhöhten Temperaturen erfolgen.

Nach der Trocknung werden trockene Formulierungen E erhalten, die im Allgemeinen einen Feststoffgehalt von ≥ 70 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine trockene Formulierung E hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen vorstehend genannten Verfahren.

Wie bereits vorstehend erwähnt hat die trockene Formulierung E, die aus einer wasserhaltigen Formulierung D mit einem Gehalt an polar aprotischem Lösungsmittel und/oder Alkohol von mindestens 2 Gew.-% hergestellt wird, den Vorteil, dass sie wasserunlöslich ist und somit zur Herstellung von Membranen für Brennstoff- und Elektrolysezellen eingesetzt werden kann. Vorteile bei der Membranherstellung ausgehend von der wasserhaltigen Formulierung D sind bereits vorstehend genannt.

Ausgehend von der wasserhaltigen Formulierung D können somit wasserunlösliche Membranen hergestellt werden, d. h. die wasserhaltige Formulierung D wird in einer bevorzugten Ausführungsform als Gießlösung zur Membranherstellung eingesetzt.

Die trockene Formulierung E kann zusätzlich mindestens ein weiteres Polymer und/oder weitere anorganische und/oder organische Verbindungen, die fest oder flüssig sein können, enthalten, die vor oder nach Trocknen der wasserhaltigen Formulierung D hinzugefügt werden können. Das bedeutet, dass die wasserhaltige Formulierung D ebenfalls zusätzlich mindestens ein weiteres Polymer und/oder weitere anorga-

nische und/oder organische Verbindungen, die fest oder flüssig sein können, enthalten kann. Insbesondere das zusätzliche Vorliegen von mindestens einem weiteren Polymer in den wasserhaltigen Formulierungen D ist zur Herstellung von Blendmembranen von Interesse. Des Weiteren ist ein Mischen der trockenen Formulierung E mit dem
5 weiteren Polymeren und/oder den anorganischen und/oder organischen Verbindungen denkbar. Es ist ebenfalls denkbar, die weiteren Polymere in Form eines Films auf einer Membran, die ausgehend von der wasserhaltigen Formulierung D hergestellt wurde, abzuscheiden.

10 Geeignete weitere Polymere sind dabei zum Beispiel wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polymere wie Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylcaprolactam.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher trockene Formulierungen E, die zusätzlich mindestens ein weiteres Polymer, bevorzugt mindestens ein
15 wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Polymer wie Polyvinylpyrrolidon und/oder Polyvinylcaprolactam, sowie gegebenenfalls weitere anorganische und/oder organische Verbindungen enthalten.

Das Gewichtsverhältnis zwischen dem mindestens einen Polyaryletherketon der trockenen Formulierung und dem mindestens einen weiteren Polymer beträgt im Allgemeinen 1 zu 99 bis 99 zu 1, bevorzugt 2 zu 1 bis 20 zu 1.
20

Die als weitere Bestandteile geeigneten anorganischen und/oder organischen Verbindungen sind im Allgemeinen niedermolekulare oder polymere Feststoffe, wobei diese
25 beispielsweise in der Lage sein können, Protonen aufzunehmen oder abzugeben.

Unter diesen Verbindungen, die in der Lage sind, Protonen aufzunehmen oder abzugeben, sind beispielsweise zu nennen:

- 30 - Schichtsilikate wie beispielsweise Bentonite, Montmorillonite, Serpentin, Kalinit, Talk, Pyrophyllit, Glimmer. Hinsichtlich weiterer Details sei auf Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91. - 100. Auflage, S. 771 ff (2001) verwiesen.
- Alumosilikate wie beispielsweise Zeolithe.
- 35 - Nicht-wasserlösliche organische Carbonsäuren wie beispielsweise solche mit 5 bis 30, bevorzugt mit 8 bis 22, besonders bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, mit linearem oder verzweigtem Akyrest, die gegebenenfalls eine oder mehrere weitere funktionelle Gruppen aufweisen, wobei als funktionelle Gruppen insbesondere Hydroxylgruppen, C-C-Doppelbindungen oder Carbonylgruppen zu

nennen sind. Beispielsweise seien folgende Carbonsäuren genannt: Valeriansäure, Isovaleriansäure, 2-Methylbuttersäure, Pivalinsäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelergonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Tubercolostearinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Erucasäure, Sorbinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure, Culpanodonsäure und Docosa-hexansäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

- 5
- 10 - Polyphosphorsäuren, wie sie beispielsweise in Hollemann-Wiberg, a.a.O., S. 659 ff. beschrieben sind.
- Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Feststoffe.

Ebenso kann auch ein weiteres, bevorzugt nicht-funktionalisiertes Polymer zugegeben werden. Unter dem Begriff "nicht-funktionalisiertes Polymer" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Polymere verstanden, die weder perfluorierte und sulfonierte (ionomere) Polymere wie beispielsweise Nafion® oder Flemion® noch zum Erhalt einer ausreichenden Protonenleitfähigkeit mit geeigneten Gruppen wie beispielsweise -SO₃H-Gruppen oder -COOH-Gruppen funktionalisierte Polymere sind. Bezüglich dieser im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren nicht-funktionalisierten Polymere existieren keinerlei besondere Beschränkungen, solange diese im Rahmen der Anwendungsbereiche, in denen die erfindungsgemäßen Polymersysteme eingesetzt werden, stabil sind. Werden gemäß einer bevorzugten Verwendung diese in Brennstoffzellen eingesetzt, so sind Polymere zu verwenden, die bis zu 100 °C und bevorzugt bis zu 200 °C oder höher thermisch stabil sind und eine möglichst hohe chemische Stabilität aufweisen. Vorzugsweise werden eingesetzt:

- 20
- 25
- Polymere mit aromatischem Backbone wie beispielsweise Polyimide, Polysulfone, Polyethersulfone wie beispielsweise Ultrason®, Polybenzimidazole.
- 30 - Polymere mit fluoriertem Backbone wie beispielsweise Teflon® oder PVDF.
- Thermoplastische Polymere oder Copolymere wie beispielsweise Polycarbonate wie beispielsweise Polyethylencarbonat, Polypropylencarbonat, Polybutadiencarbonat oder Polyvinylidencarbonat oder Polyurethane, wie sie unter anderem in der WO 98/44576 beschrieben sind.
- 35 - Vernetzte Polyvinylalkohole

- Vinylpolymere wie
 - Polymere und Copolymere des Styrols oder Methylstyrols, Vinylchlorids, Acrylnitrils, Methacrylnitrils, N-Methylpyrrolidons, N-Vinylimidazols, Vinylacetats, Vinylidenfluorids.
 - 5 -- Copolymere aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Vinylchlorid und Acrylnitril, Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen.
 - Terpolymere aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen sowie einer Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Vinylfluorid, Tetrafluorethylen und Trifluorethylen.
- 10 Derartige Polymere sind beispielsweise in der US 5,540,741 offenbart, deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.
- Phenol-Formaldehydharze, Polytrifluorstyrol, Poly-2,6-diphenyl-1,4-phenylenoxid,
 - 15 Polyarylethersulfone, Polyarylenethersulfone, phosphoniertes Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid.
 - Homo-, Block- und Copolymere, hergestellt aus:
 - Olefinischen Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Isobuten, Propen, Hexen oder höheren Homologen, Butadien,
 - 20 Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Vinylcyclohexan.
 - Acrylsäure oder Methacrylsäureestern wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluoromethyl-, oder Hexafluoropropylester oder Tetrafluoropropylacrylat oder Tetrafluoropropylmethacrylat.
 - 25 -- Vinylethern wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluoromethyl-, oder Hexafluoropropyl- oder Tetrafluoropropyl-Vinylether.
- 30 Sämtliche dieser nicht-funktionalisierten Polymere können prinzipiell in vernetzter oder unvernetzter Form eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen sind für zahlreiche, dem Fachmann bekannte, Anwendungen geeignet. Wesentlich ist, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Formulierungen zugänglich sind, die als Ionen-austauschende Polymersysteme zum Beispiel in Brennstoffzellen eingesetzt werden können, zum Beispiel als Ionomer oder Polymerelektrolytmembran, zum Beispiel in Membran-Elektroden-Einheiten (MEA).

35

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer erfindungsgemäßen trockenen Formulierung E als Ionomer oder Polymerelektrolytmembran sowie Ionomere oder Polymerelektrolytmembranen hergestellt aus der erfindungsgemäßen trockenen Formulierung E oder der erfindungsgemäßen wasserhaltigen Formulierung D. Es ist ebenfalls möglich, die erfindungsgemäßen Formulierungen A, B, C und D zur Herstellung von Ionomerformulierungen oder Polymerelektrolytmembranen einzusetzen, gegebenenfalls nach weiterer Behandlung der Formulierungen.
- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerelektrolytmembran kann dabei grundsätzlich gemäß sämtlichen geeigneten dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerelektrolytmembran durch Herstellung einer Gießlösung oder Gießdispersion enthaltend mindestens eine Säuregruppen und/oder deren Salze tragende polyaromatische Verbindung. Bei der Gießlösung oder Gießdispersion kann es sich um die erfindungsgemäße wasserhaltige Formulierung D oder um die erfindungsgemäße trockene Formulierung E, aufgelöst in mindestens einem der vorstehend genannten polar aprotischen Lösungsmittel und/oder Alkohole, handeln. Die Gießlösung oder Gießdispersion wird auf einen geeigneten Träger aufgebracht, zum Beispiel durch Ausstreichen der Gießlösung oder –dispersion mit einem Rakel. Geeignete Träger sind zum Beispiel eine Glasplatte oder PET-Folie. Es ist auch möglich, die Gießlösung oder Gießdispersion zum Beispiel durch Tauchen, Spincoaten, Walzenbeschichten, Spritzbeschichten, Bedrucken und Hoch-, Tief-, Flach- oder Siebdruckverfahren oder auch durch Extrusion, gegebenenfalls, sollte dies erforderlich sein, auf ein Trägermaterial aufzubringen. Die weitere Aufarbeitung kann in üblicher Art und Weise beispielsweise durch Entfernen des Lösungsmittels oder des Gemisches aus Wasser mit einem geeigneten Lösungsmittel durch Trocknen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, gegebenenfalls im Vakuum, erfolgen. Es ist ebenfalls möglich, Polymerelektrolytmembranen so herzustellen, dass das Lösungsmittel oder Gemisch aus Lösungsmittel und Wasser bis zu einer Feststoffkonzentration von 50 bis 99 Gew.-% gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren abgedampft wird und die Membran anschließend gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren mit einem Fällungsmittel, das mit dem der Membran anhaftenden Lösungsmittel und Wasser mischbar ist, gefällt wird. Die Membran wird anschließend in dem Fachmann bekannter Weise von dem Lösungsmittel oder dem Gemisch aus Lösungsmittel und Wasser befreit. Die Verfahren zur Herstellung der Elektrolytmembranen sind dem Fachmann bekannt und zum Beispiel in EP-A 0 574 791, DE-A 42 11 266 und DE-A 34 02 471 offenbart.
- Vor der Anwendung werden die erfindungsgemäßen Polymerelektrolytmembranen nach dem Fachmann bekannten Verfahren im Allgemeinen mit beliebigen anorgani-

schen und/oder organischen Säuren gewaschen (Aktivierung). Dabei werden die gegebenenfalls in der Membran vorliegenden Salze von Sulfonsäuren in die freien Sulfonsäuren überführt und gegebenenfalls vorhandenes restliches Lösungsmittel wird ausgewaschen.

5

Bevorzugt werden Polymerelektrolytmembranen hergestellt, die eine Dicke von 5 bis 500 μm , bevorzugt 10 bis 500 μm und besonders bevorzugt 10 bis 200 μm aufweisen (Dicke der trockenen Polymerelektrolytmembran).

- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verbundkörper, der mindestens eine erste Schicht, die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung in Form einer erfindungsgemäßen trockenen Formulierung E enthält, wobei die in der erfindungsgemäßen Formulierung ggf. vorliegenden Salze von Sulfonsäuren entweder vor oder nach der Herstellung des Verbundkörpers in die freien Sulfonsäuren, im Allgemeinen durch Waschen mit beliebigen anorganischen und/oder
- 15 organischen Säuren, überführt werden, sowie ein solcher Verbundkörper, der mindestens eine erste Schicht, die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung in Form einer erfindungsgemäßen trockenen Formulierung in Form einer Membran enthält und ferner mindestens eine elektrisch leitfähige Katalysatorschicht
- 20 umfasst (Catalyst Coated Membrane, CCM). Geeignete CCMs umfassen eine Katalysatorschicht, z. B. aufgebaut aus einem Polymer, bevorzugt einer trockenen Formulierung E, Ruß und einem Katalysator, bevorzugt einem Edelmetall-Katalysator oder eine Katalysatorschicht, die durch Aufbringung von so genannter Katalysatorfarbe auf die Membran hergestellt wird. Geeignete Katalysatorfarben enthalten z. B. Agglomerate von
- 25 katalytisch aktiven Edelmetallen (wie katalytische Platin- oder Ruthenium-Agglomerate) und mindestens ein Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, Alkohole (ein- oder mehrwertige Alkohole, z.B. Alkohole mit einer, zwei oder drei OH-Gruppen), DMAc (N,N-Dimethylacetamid), DMF (Dimethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid) oder NMP (N-Methylpyrrolidon). Bevorzugte Katalysatorfarben sind die nachstehend
- 30 genannten wässrigen Katalysatorformulierungen. Die Katalysatorfarben können z. B. durch Sprühen, Rakeln oder Drucken sowie weitere dem Fachmann bekannte Verfahren auf die Membran aufgebracht werden.

- Ferner kann der Verbundkörper neben der Membran und der oder den Katalysatorschichten eine oder mehrere Gasverteilungsschichten (GDL (gas diffusion layer)), z. B. ein Kohlenstoffvlies aufweisen. Die Katalysatorschicht(en) ist (sind) dabei auf der oder den Gasverteilungsschicht(en) angeordnet, wobei eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) erhalten wird.

- 40 Geeignete Membran-Elektroden-Einheiten und Catalyst-Coated-Membranes sowie deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt.

Eine geeignete MEA wird z.B. durch Auftragen einer Katalysator­tinte auf eine GDL hergestellt, wobei eine beschichtete GDL erhalten wird. Zwei beschichtete GDLs werden anschließend gemeinsam mit einer Polymerelektrolytmembran, die zwischen den
5 GDLs angeordnet ist, zu einer MEA verarbeitet, z.B. mittels eines Heißpressverfahrens. Bevorzugt eingesetzte Katalysator­tinten und Polymerelektrolytmembranen sind die erfindungsgemäßen Katalysator­tinten und Polymerelektrolytmembranen. Geeignete Verfahren zur Herstellung der MEA sind dem Fachmann bekannt.

10 Weiterhin kann dieser Verbundkörper eine oder mehrere Bipolar-Elektroden umfassen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine Brennstoffzelle enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran oder einen erfindungsgemäßen Verbundkörper.

15

Bevorzugt eingesetzte Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindungen sind bereits vorstehend genannt.

Des Weiteren können die erfindungsgemäßen wässrigen und wasserhaltigen Formulierungen gemäß der vorliegenden Erfindung für die Herstellung von Katalysatorformulierungen (Polymerelektrolyt + Russ + Edelmetallkatalysator, Wasser und gegebenenfalls Lösungsmittel, bevorzugt ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel) sowie zur Auftragung von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen auf Membranen und Gasdiffusionselektroden eingesetzt werden. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen
20 Formulierungen ist, dass sie aufgrund ihrer veränderten Polymermorphologie einen höheren Nutzungsgrad des Edelmetallkatalysators ermöglichen. Dadurch ist eine niedrigere Beladung des Katalysators mit Edelmetall als im Stand der Technik möglich und die Herstellung der Edelmetallkatalysatoren ist somit preiswerter. Des Weiteren kann bei Einsatz der wasserhaltigen Formulierungen gemäß der vorliegenden Erfindung das Anlösen der Membran zwecks besserer Kontaktierung zwischen der Membran und der Katalysatorschicht gezielt gesteuert werden. Des Weiteren zeichnen sich die vorstehend genannten wässrigen oder wasserhaltigen Katalysatorformulierungen (Katalysator­tinten) durch eine schwere Entflammbarkeit aus, was eine Handhabung des pyropheren Katalysators erleichtert.
25
30

35

Um eine gleichmäßige Verteilung der Partikel in der Katalysator­tinte zu erreichen, ist es bei der Herstellung von Katalysator­tinten gemäß dem Stand der Technik, z. B. EP-A 1 503 439, erforderlich, hochsiedende Lösungsmittel und/oder Dispergiermittel einzusetzen. Der Einsatz von Dispergiermitteln ist bei einer Herstellung der erfindungs-
40

gemäßen Katalysatortinten nicht erforderlich. Des Weiteren kann der Anteil von hochsiedenden Lösungsmitteln in den erfindungsgemäßen Katalysatortinten vermieden oder zumindest stark vermindert werden.

- 5 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

Beispiel 1

10

Behandlung einer Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung (H-Form) bei 180 °C

- 15 20g trockenes sPEEK (Gehalt an Säuregruppen (SG) 42%) werden mit 180g Wasser versetzt und in einem Autoklav bei 180°C 30 min behandelt. Der entstehende gelartige Feststoff wird von der Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt und anschließend getrocknet. Gelausbeute: 2,6g (13%).

20 *Beispiel 2*

Behandlung einer Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung (H-Form) mit einem Restfeuchtegehalt von 77 Gew.-% bei 180 °C

- 25 100g feuchtes sPEEK (SG 42%, Wassergehalt 77%) werden mit 120g Wasser versetzt und in einem Autoklav bei 180°C 30 min behandelt. Der entstehende gelartige Feststoff wird von der Lösung durch das Zentrifugieren abgetrennt und anschließend getrocknet. Gelausbeute: 0,92g (4%).

30 *Beispiel 3*

Behandlung einer Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung mit einem Restfeuchtegehalt von 77 Gew.-% bei 180 °C

35 *3.1 Herstellung von sPEEK-Na mit einem Restfeuchtegehalt von 77 Gew.-%*

500g feuchtes sPEEK (SG 42%, Wassergehalt 77%) werden in einem Becherglas mit Überschuss wässriger NaOH-Lösung versetzt und 30min bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird der Feststoff von der Lösung mittels Filtration abgetrennt und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Abflusswasser einen pH-Wert von 5-6 zeigt.

5 3.2 *Behandlung des in Beispiel 3.1 erhaltenen feuchten sPEEK-Na*

100g feuchtes sPEEK-Na (SG 42%, Wassergehalt 77%) werden mit 120g Wasser versetzt und in einem Autoklaven bei 180°C 30 min behandelt. Der entstehende gelartige Feststoff wird von der Lösung durch das Zentrifugieren abgetrennt und anschließend
10 getrocknet. Gelausbeute: 0,21g (0,9%).

Beispiel 4

15 Behandlung einer freien Säuregruppen oder Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung mit einem Restfeuchtegehalt von 75 Gew.-% bei 180 °C jeweils in Abwesenheit und in Anwesenheit eines polar aprotischen Lösungsmittels

Alle Beispiele werden bei 10% FG (Feststoffgehalt) autoklaviert, der FG der fertigen Gießlösung variiert zw. 25% beim H-sPEEK und 30% beim Na-sPEEK
20

4.1 *Behandlung von feuchtem sPEEK*

4.1.1 *Behandlung in Abwesenheit eines polar aprotischen Lösungsmittels*
25

100g feuchtes sPEEK (SG=43,0%, FG=25%) werden mit 150g Wasser bei 180°C für 30min im Autoklaven behandelt. Die Lösung wird filtriert und getrocknet.

25g des entstandenen Pulvers werden dann in 15g NMP und 60g Wasser gelöst und
30 die Viskosität bei RT gemessen. Sie beträgt 100mPas.

4.1.2 *Behandlung in Anwesenheit eines polar aprotischen Lösungsmittels*

100g feuchtes sPEEK (SG=43,0%, FG=25%) werden mit 147,5g Wasser und 2,5g
35 NMP (1 Gew.-%) bei 180°C für 30min im Autoklaven behandelt. Die Lösung wird filtriert und getrocknet.

25g des entstandenen Pulvers werden dann in 15g NMP und 60g Wasser gelöst und die Viskosität bei RT gemessen. Sie beträgt 65mPas.

5 4.2 *Behandlung von feuchtem sPEEK-Na*

4.2.1 *Behandlung in Abwesenheit eines polar aprotischen Lösungsmittels*

100g feuchtes sPEEK-Na (SG=43,0%, FG=25%) werden mit 150g Wasser bei 180°C
10 für 30min im Autoklaven behandelt. Die Lösung wird filtriert und getrocknet.

30g des entstandenen Pulvers werden dann in 15g NMP und 55g Wasser gelöst und die Viskosität bei RT gemessen. Sie beträgt 290Pas.

15 4.2.2 *Behandlung in Anwesenheit eines polar aprotischen Lösungsmittels*

100g feuchtes sPEEK-Na (SG=43,0%, FG=25%) werden mit 147,5g Wasser und 2,5g
(1 Gew.-%) NMP bei 180°C für 30min im Autoklaven behandelt. Die Lösung wird filtriert
und getrocknet.

20

30g des entstandenen Pulvers werden dann in 15g NMP und 55g Wasser gelöst und die Viskosität bei RT gemessen. Sie beträgt 105mPas.

25

30

35

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung einer Formulierung enthaltend mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung umfassend den Schritt (i):
 - 10 (i) Behandlung einer Mischung enthaltend mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung und Wasser bei einer Temperatur von $> 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt 171 bis $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt 180 bis $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, in einem geschlossenen Reaktor, wobei eine wässrige Formulierung A erhalten wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Formulierung A enthaltene und die in Schritt (i) eingesetzte Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung ausgewählt ist aus Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Carboxyl-, Borsäuregruppen und/oder deren Salze tragenden Polyaryletherketonen, Polyarylsulfonen, Polyethersulfonen, Polyphenylsulfiden und Polysulfonen.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Formulierung A enthaltenen und die in Schritt (i) eingesetzten Salze von Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindungen Salze mit einwertigen Kationen sind, wobei die einwertigen Kationen bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ und Mischungen davon.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Säuregruppen und Salze von Säuregruppen in den in der Formulierung A enthaltenen und den in Schritt (i) eingesetzten polyaromatischen Verbindungen 0,5 bis 2 mmol pro g polyaromatische Verbindung beträgt.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung zusätzlich 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, mindestens eines polar aprotischen Lösungsmittels, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Methylenchlorid, Chloroform, EtOAc und Mischungen davon, besonders bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon, enthält.
- 40

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (i) eingesetzte mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung einen Restfeuchtegehalt von ≥ 30 Gew.-%, bevorzugt von ≥ 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von ≥ 70 Gew.-% aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (i) eingesetzte mindestens eine Säuregruppen und/oder Salze von Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung während ihres Herstellungsverfahrens zu keinem Zeitpunkt einen Restfeuchtegehalt von 30 Gew.-%, bevorzugt von 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 70 Gew.-% unterschritten hat.
8. Wässrige Formulierung A hergestellt gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Wässrige Formulierung A nach Anspruch 8 enthaltend
- (Aa) 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% mindestens einer Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung,
- (Ab) 70 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 80 bis 85 Gew.-% Wasser, und
- (Ac) gegebenenfalls zusätzlich 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% mindestens eines polar aprotischen Lösungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Methylenechlorid, Chloroform, EtOAc und Mischungen davon, bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon,
- wobei die Summe aus der mindestens einen Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung, Wasser und dem gegebenenfalls vorliegenden mindestens einen polar aprotischen Lösungsmittel 100 Gew.-% ergibt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich den Schritt (ii) umfasst:
- (ii) Entfernung des Wassers aus der in Schritt (i) erhaltenen wässrigen Formulierung A, wobei eine getrocknete Formulierung B erhalten wird.

11. Getrocknete Formulierung B hergestellt gemäß einem Verfahren nach Anspruch 10.
- 5 12. Formulierung C enthaltend
- a) eine getrocknete Formulierung B gemäß Anspruch 11, und
b) Wasser oder eine wässrigen Formulierung A gemäß Anspruch 8 oder 9.
- 10 13. Formulierung C nach Anspruch 12, enthaltend
- (Ca) 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% mindestens einer Säuregruppen tragenden polyaromatischen Verbindung,
- 15 (Cb) 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 65 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 65 bis 75 Gew.-% Wasser, und
- (Cc) gegebenenfalls zusätzlich 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% mindestens eines polar aprotischen Lösungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Methylenchlorid, Chloroform, EtOAc und Mischungen davon, bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon,
- 20
- 25 wobei die Summe aus der getrockneten Formulierung B, Wasser und dem gegebenenfalls vorliegenden mindestens einen polar aprotischen Lösungsmittel 100 Gew.-% ergibt.
- 30 14. Wasserhaltige Formulierung D enthaltend
- (Da) eine wässrige Formulierung A gemäß Anspruch 8 oder 9, oder eine Formulierung C gemäß Anspruch 12 oder 13, und zusätzlich zu gegebenenfalls bereits in der wässrigen Formulierung A oder der Formulierung C vorhandenem polar aprotischem Lösungsmittel
- 35 (Db) mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, mindestens eines weiteren polar aprotischen Lösungsmittels und/oder mindestens eines Alkohols.

15. Wasserhaltige Formulierung D nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere polar aprotische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Methyl-2-pyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Methylenchlorid, Chloroform, EtOAc, Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglycol, Glycerin und Mischungen davon, wobei das weitere polar aprotische Lösungsmittel und das gegebenenfalls in der wässrigen Formulierung A oder der Formulierung C vorliegende polar aprotische Lösungsmittel gleich oder verschieden sein können.
16. Verfahren zur Herstellung einer wasserhaltigen Formulierung D nach Anspruch 14 oder 15 durch Zugabe von mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, mindestens eines polar aprotischen Lösungsmittels und/oder mindestens eines Alkohols zu einer wässrigen Formulierung A gemäß Anspruch 8 oder 9, oder Zugabe von mindestens 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung D, mindestens eines polar aprotischen Lösungsmittels und/oder mindestens eines Alkohols zu einer Formulierung C gemäß Anspruch 12 oder 13.
17. Verfahren zur Herstellung einer trockenen Formulierung E enthaltend mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung durch Trocknen der wasserhaltigen Formulierung D gemäß Anspruch 14 oder 15.
18. Trockene Formulierung E hergestellt gemäß einem Verfahren nach Anspruch 17.
19. Trockene Formulierung E gemäß Anspruch 18 enthaltend zusätzlich mindestens ein weiteres Polymer, bevorzugt mindestens ein Polyethersulfon und/oder mindestens ein Polysulfon.
20. Verwendung einer wasserhaltigen Formulierung D gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15 zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran.
21. Polymerelektrolytmembran hergestellt aus einer wasserhaltigen Formulierung D gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15.
22. Verbundkörper enthaltend mindestens eine erste Schicht, die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung in Form einer trockenen Formulierung E gemäß Anspruch 18 oder 19 in Form einer Membran und ferner mindestens eine elektrisch leitfähige Katalysatorschicht.

23. Verbundkörper enthaltend mindestens eine erste Schicht, die mindestens eine Säuregruppen tragende polyaromatische Verbindung in Form einer trockenen Formulierung E gemäß Anspruch 18 oder 19 in Form einer Membran und ferner mindestens eine elektrisch leitfähige Katalysatorschicht sowie eine oder mehrere Gasverteilungsschichten, wobei die Katalysatorschicht(en) dabei auf der oder den Gasverteilungsschicht(en) angeordnet ist (sind).
24. Brennstoffzelle enthaltend mindestens eine Polymerelektrolytmembran gemäß Anspruch 21 oder mindestens einen Verbundkörper gemäß Anspruch 22 oder 23.

15

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/063406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 200716 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2007-152057 XP002476481 & CN 1 807 489 A (YANGZHOU TIANCHEN FINE CHEM CO LTD) 26 July 2006 (2006-07-26) abstract</p>	1
A	<p>DE 197 43 434 A1 (BASF AG [DE]) 8 April 1999 (1999-04-08) claims</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2008

Date of mailing of the international search report

16/05/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, Gilbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/063406

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 199027 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1990-206714 XP002476482 & JP 02 139022 A (NITTO DENKO CORP) 29 May 1990 (1990-05-29) abstract	1,8
P,X	----- WO 2007/003568 A (BASF AG [DE]; KHVOROST ALEXANDER [DE]; WAHSNER GERHARD EUGEN [DE]; THA) 11 January 2007 (2007-01-11) claims	1
P,X	----- DE 10 2006 051431 A1 (GM GLOBAL TECH OPERATIONS INC [US]) 3 May 2007 (2007-05-03) claim	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/063406

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 1807489	A	26-07-2006	NONE
DE 19743434	A1	08-04-1999	NONE
JP 2139022	A	29-05-1990	NONE
WO 2007003568	A	11-01-2007	CA 2613190 A1 11-01-2007 DE 102005030970 A1 11-01-2007 EP 1899409 A1 19-03-2008 NO 20076664 B 18-01-2008
DE 102006051431	A1	03-05-2007	CN 101016374 A 15-08-2007 JP 2007126660 A 24-05-2007 US 2007099054 A1 03-05-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/063406

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J3/03

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Week 200716 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2007-152057 XP002476481 & CN 1 807 489 A (YANGZHOU TIANCHEN FINE CHEM CO LTD) 26. Juli 2006 (2006-07-26) Zusammenfassung</p>	1
A	<p>DE 197 43 434 A1 (BASF AG [DE]) 8. April 1999 (1999-04-08) Ansprüche</p>	8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. April 2008	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 16/05/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Deraedt, Gilbert

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 199027 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1990-206714 XP002476482 & JP 02 139022 A (NITTO DENKO CORP) 29. Mai 1990 (1990-05-29) Zusammenfassung	1,8
P,X	----- WO 2007/003568 A (BASF AG [DE]; KHVOROST ALEXANDER [DE]; WAHSNER GERHARD EUGEN [DE]; THA) 11. Januar 2007 (2007-01-11) Ansprüche	1
P,X	----- DE 10 2006 051431 A1 (GM GLOBAL TECH OPERATIONS INC [US]) 3. Mai 2007 (2007-05-03) Anspruch	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063406

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 1807489	A	26-07-2006	KEINE
DE 19743434	A1	08-04-1999	KEINE
JP 2139022	A	29-05-1990	KEINE
WO 2007003568	A	11-01-2007	CA 2613190 A1 11-01-2007 DE 102005030970 A1 11-01-2007 EP 1899409 A1 19-03-2008 NO 20076664 B 18-01-2008
DE 102006051431 A1	03-05-2007	CN 101016374 A 15-08-2007 JP 2007126660 A 24-05-2007 US 2007099054 A1 03-05-2007	